⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59-149354

Int. Cl.³
 O3 C 1/71
 O8 F 2/48

識別記号

庁内整理番号 7267-2H 7102-4 J 砂公開 昭和59年(1984)8月27日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

匈感光性樹脂組成物

20特

願 昭58-23479

23出。

願 昭58(1983)2月15日

⑫発 明 者

藤川淳一

大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内 ⑫発 明 者 樫尾重虎

大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内

⑪出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目 2番地

BEST AVAILABLE COPY

月 和 :

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

2. 特許訓求の範囲

A. ケン化度 5 0 ~ 1 0 0 モル s の 完全 ケン化 または部分ケン化 ポリ酢酸ビニル

100重量部

B. 分子中にエチレン性不飽和結合を有する光 重合性モノマ

2.0~2.00重批部

C. 下記の一般式で示されるα-(N-ジアル キルフミノ)-ε-カプロラクタム

1~50重量部

(R,,R,は、C,~C,のアルキル基) からなるととを特徴とする膨光性側脂組成物。 3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、高度の画像再現性および印刷適性と 良好な水現像性を有する完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニル系感光性樹脂印刷版に使用される感光性樹脂組成物に関するものである。

先行技術の説明

金属またはプラスチックの悲材上に光重合性の感光性御脂層を設けた構造をもつ心版、平版および凹版印刷用の感光性樹脂版材が最近実用化されている。これらの版材は、透明部分をもつネガティブまたはポジテイブの原図フィルムを感光性樹脂層に密着させた後に、活性光線を照射して原図フィルムの透明部分に対応する感光性樹脂層に光重合を起こし、ついて悲材上にレリーフ像を形成を出するとのである。

このように光重合反応を利用した感光性側胎組成物は印刷版をはじめとして各種の用途に用いられている。なかでも、感光性樹脂組成物のうち、

中性水で未重合部分を溶出させて現像できるもの として完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニ ルを指体樹脂として使用する系が提案されている。 この既知例は大別して2つの系統に区別すること ができる。第1の系統は、完全ケン化または部分 ケン化ポリ酢酸ビニルにエチレン性不飽和結合を 有する光旗合性モノマを配合するととによつて感 光性を付与するものである。とのような既知例と しては特公昭 4 6 - 3 9 4 0 1 , 特公昭 5 0 - 30 41. 特公昭 5 2 - 2 7 5 6 1 , 時開昭 4 8 - 8 7 903, 特開昭50-27602, 特開昭57-1 2 4 7 3 0 が挙げられる。第 2 系統は、完全ケ ン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルのもつ水酸 据に不飽和益を有する化合物を反応させることに よつて、光頂合性は付与するものである。このよ うな脱知例としては、特公昭48-6962、特 公昭49-5923、特開昭48-55282. 特開昭 4 8 - 6 5 2 9 2, 特開昭 4 8 - 66151, 特別的50-30602. 特別的50-45087. 特開昭 5 4 - 1 3 8 9 0 が挙げられる。

組成物に関するものであり、本発明の目的は、水 現像可能な凸版、凹版および平版印刷版の感光層 に有用な感光性樹脂組成物を提供することにある。 また、本発明の構成は、次のA、BおよびC成 分からなることを特徴とする感光性樹脂組成物を その要件とするものである。

A. ケン化度 5 0~100モルラの完全ケン化 または部分ケン化ポリ酢酸ビニル

 100重量部

 B.分子中にエチレン性不飽和結合を有する光重合性モノマ
 20~200重量部

 C.下記の一般式で示されるα-(N-ジアルキルアミノ)ー c ーカプロラクタム 1~50重置部

これらの既知例のうち、第2の系統の完全ケン 化または部分ケン化ポリ酢酸ビニル自体化不飽和 基を導入する場合には、水浴性を付与している水 酸基が不飽和基準人反応で多能に消費されるため に水現像性が低下する問題がある。これに対して 第1の系統は水現像性の良好な感光性樹脂版材を 得ることが可能である。しかしながら、第1の系 統の光重合性モノマ配合系においても良好な水現 像性を得るためには、使用する完全ケン化または 部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしては平均重合度。 5 5 0 以下の比較的低分子 故のものを使用しなけ ればならない。重合度が高くなると、水裕性が低 下するので現像に娶する時間が長くなる。とのよ ちに低分子盤の基体ポリマを使用しているために 得られたレリーフが脆く。印刷中にクラックが人 るなどの問題が発生することが多い。

発明の目的および構成

本発明は、高度の画像再現性および印刷適性と良好な水現像性を有する完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルを基体樹脂とする感光性樹脂

(R,, R, はC,~C,, のアルキル基)発明の好適な 類様の 説明

本発明のA 成分として使用される完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしては、ケン化度 5 0~1 0 0 モル 8 のものが使用される。ケン化度が 5 0 モル 8 米満であると水密性が 著しく低下して良好な水溶性をもつ C 成分を併用しても水塊像性を得ることが出難であるので、ケン化度の下限は 5 0 モル 8 である。逆に、ケン化度 1 0 0 モル 8 の完全ケン化ポリ酢酸ビニル常温水に対する器解性が乏しいことが知られているが、C 成分を併用することによって実用的な水現像性を付与することが可能である。

以上の理由から、ケン化度は50~100モル 多の範囲にあることが必要であり、水規像速度の 値から70~95モルまのものがより好ましい。 また、分子量としては任意のものが使用可能であ るが、水溶解性の面からは低分子造のものが良好 であり、画像再現性とレリーフの強靱性の面から

特別昭59-149354(3)

A 成分の完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルの末端のカルボキンル基にグリンジルメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物を反応させて、末端に2 重結合を導入した完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルや、アリルスルホン

もつαー(Nージメチルアミノ)ー c ーカプロラクタムと c ーカプロラクタムの開環共重合体などの他のポリマを完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ヒニルに 1~20重量を以下の少量範囲で混合して使用することも可能である。

また、A 成分として平均重合度 300~50000 メチルセルロースなどのセルロース勝海体、平均分子 置 1000~50000 のポリエチレンオキサイト、ポリマ1 g を 100 Mの機 硫酸に溶解して250で測定した固有粘度が0.5~50の範囲にあるαー(Nージメチルアミノ)ー。ーカプロラクタムの開環重合体をよび同一範囲の固有粘度を

グリンジルエーテルとアクリル酸やメタクリル酸 などの不飽和カルボン酸の反応によつて合成され るところの水酸基を有する多価アクリレートおよ び多価メタクリレート、グリンジルメタクリレー・ トなどの不飽和エポキン化合物とアクリル酸また はメタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応に よつて合成されるところの水酸基を有する多価で クリレートおよび多価メタクリレート、アクリル アミド, メタクリルアミド, N ーメチロールアク リルアミド、N-メチロールメタクリルアミド, グイアセトンアクリルアミド, メチレンピスアク リルアミド、Nーメチロールアクリルアミドまた はNーメチロールメタクリルアミドと多価アルコ ールの縮合反応によつて得られる多個アクリルア ミドおよび多価メタクリルアミドカどアクリルア ミド系の光重合性モノマなどであり, 好ましくは OH基を有するアクリルまたはメタクリル酸エス テル類およびアクリルまたはメタクリルアミド類

B 成分の使用量が A 成分の完全ケン化または部

田ケン化ポリ酢酸ビニル1000 重畳部に対して20 重畳部未満であること、光重合によつて生成する 架橋構造の密度が不足するめに十分な画像 日現世 が得られない。逆に日成かの使用量が200 年成すると光重合によって生成する 架橋構造の密度が過剰となるためによって生成する ツリーフの 密度が過剰となるため、印刷中にレリーフの 明常に脆くなるなどの問題が発生する。以上のでは クランクが入るなどの問題が発生する。以上に 四の完全ケン化ま 世 の ク と 0 0 重量部の 地 の の で も る ことが必要 で も 5 0~150 重銀でもる。

C 成分の α - (N - ジアルキルアミノ) - ε - カプロラクタムは下記の一般式で示される環状化合物である。 ここで、 R, および R, はメチル、エチル、プロピル、プチル、ヘアチル、ヘキシルなどの炭素数 1 ~ 1 5 , 好ましくは 1 ~ 4 のアルキル悲であり、 R, と R, は同一の場合および異なる場合とも可能である。

好にする効果が期待される。水現像性が良好になると、現像時間が短くなるので、レリーフが現像水に接触する時間も短縮される。そのため、レリーフが現像水に影響されて崩壊する確率も小さくなり、結果的に画像再現性が向上することも多い。また、C成分のジアルギルアミノ基が増感助剤として働いて低光性組成物の感度を高める効果が認められる場合もある。

C 成分の使用量は、A 成分の完全ケン化または

部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重量部に対して
1~50重量部の範囲にあるととが必要である。
C 成分の使用量が1重量部未満であると、C 成分

添加による水現像性改良の効果が発現しない。また、使用量が50重量部を越えると光重合部分の
耐水性が低下して画像再現性が低下する傾向が顕著となる。このような理由から、C 成分のαー(
トージアルキルブミノ)ー・カブロラクタムの
使用量は、A 成分の完全ケン化すたは部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重量部に対して1~50重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは

4~30重量部である。

本発明の感光性樹脂組成物に、A 成分の完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルとB 成分の光重の としてエチレングリコール・トリエチレングリコール・グリセリン、シグリコール・グリン・トリックロール・グリン・トリックロール・グリン・トリックロールを添加するともである。 とれるのような多価アルコールは、感光性樹脂組成物に対して30重量を以下の範囲で使用できる。

本発明の組成物の光重合反応をすみやかに行わせるための光増感剤としては、従来公知の化合物を全て使用することができる。例えば、ペンソインアルキルエーテル類、ペンソフエノン類、アントラキノン類、ペンジル類、アセトフエノン類、ソフセチル類などが挙げられる。これらの光増感剤は、全組成物に対して0.01~10 瓜鼠 の の 範

阻で使用できる。

本発明の感光性組成物の熱安定性を増すために従来公知の重合禁止剤は全て使用することができる。好ましい熱重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。これらの熱安定剤は組成物全量に対して0001~5重量の範囲で使用することができる。また、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外級吸収剤などを添加することもできる。

本発明の組成物を製造する方法としては、 A 成分の完全ケン化または部分ケン化ポリ酢酸ビニルを水/アルコールの混合裕媒に加熱溶解した後に、B 成分の光重合性モノマ、 C 成分のαー(Nージアルキルアミノ)ー εーカプロラクタムおよび光増感剤、熱安定刑等を添加し、攪拌して十分に混合することが一般的である。

このようにして、感光性樹脂溶液が得られる。 上記の混合溶液から感光層を形成せしめるには たとえば溶剤の大部分を留去した後に、加熱して 溶験状態にして支持体上に押し出して成形するこ

上に形成される。

本発明の感光性樹脂組成物は、凸版印刷材として用いられるときに最もその効果を発揮するが、 平版印刷材、凹版印刷材、孔版印刷材、フォトレ ジストとして使用することも可能である。

以下に実施例で本発明をさらに詳しく説明する。 実施例 1

ケン化度80モル8、平均重合度600の部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重量部をエタノールノ水=40/60(重量比)の混合密媒150重量部に800に加温して密解した。次いで、光重合性モノマとしてプロピレングリコールジグリシジルエーテル1モルとアクリル酸2モルの付加反応で待られた下記の化合物を70重量部於加してす分に攪拌混合した。

さらに、αー(Nージメチルアミノ)ー 6 ーカフロラクタム 1 0重 散部、ジエチレングリコール 1 7重世部、光増感剤としてジメチルベンジルケタール 3 重量部、熱安定剤ハイドロキノンモノメチルエーテル 0 1 重量部を加え十分に攪拌混合した。

特別昭59-149354(6)

このようにして得られた感光性樹脂器液を、あらかしめポリエステル系接着剤を強布して乾燥後の厚さが基板を含めて950μとなるように流延し、600の熱風オーブンに5時間入れて溶媒を完全に除去した。このようにして得られた感光層の裂面にエタノール/水=50/50(遺量比)の溶媒を薄く錠布した後に、ケミカルエッチングでマット化された厚さ100μのポリエステルフイルムを圧着してカバーフイルムを装着した。この版材を10日間暗所に保存した。

版材のカバーフイルムをハク離し、感度測定用 グレイスケールネガフイルム (Stouffer 社製 21 Steps Sensitivity Ouide) および画像再現性評価ネガフイルム (133級,3%,5%,10% 棚点,直径200μおよび300μ独立点、幅50 μおよび70μ細線部あり)を真空密着させ、高 圧水銀灯で2分間露光した。

端光終了後,中性水を入れたスプレ式現像装置を使用して水温 3 0 0 , 水圧 4 kg / ∞²の条件で現

ムを 1 0 重量部添加した場合の 2 倍の現像時間が必要となった。そのため、現像中に幅 5 0 μの網線部分が現像水で膨潤して著しいゆがみが発生した。

比較例2

比較例1と同じく、実施例1のα-(N-ジメチルアミノ)-e-カプロラクタムを添加しない 想成において、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの頂合 度を変えて、実施例1と同じ条件で現像した場合 の現像時間の変化を調べた結果を下記に示した。

部分ケン化ポリ酢酸 ピニル平均 重 合 度	現像所要時間	伽 考
600	6 5}	比較例1
450	4.5分	
3 5 0	3 分	

これから、実施例1と同じ現像速度を得るためには、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの平均取合度を350まで下げねばならないことがわかつた。しかしながら、平均取合度350の部分ケン化ポリ

像を行なつたところ 3 分間で非面線部が完全に水中に浴出してレリーフ像を得ることができた。

得られたレリーフを評価した結果。グレイスケールは17ステップまで残つており非常に高感度であることがわかつた。画像部は3%網点、200 μ独立点、50μ細線などの微細な部分までシャープに再現していることが確認された。

このようにして得られた版材で印刷テストを行なつたところ画線の太りもなくシャープな刷り上がりの印刷物が得られた。また、50万通しまで印刷を行なつたが、レリーフクラック発生などの問題はは金く発生しなかつた。

比較例1

実施例1にかいて、αー(NージメチルTミノ)ー・ーカプロラクタム10重量部を添加しないでその他は全く同一手法で必光性樹脂版材を作製した。

得られた版材を実施例1と同じ条件で蘇光,現像した。現像には6分間必要であり、実施例1の αー(N-ジメチルアミノ)ーェーカプロラクタ

能酸ビニルを使用した版材は、現像水に対するレリーフの影響性が大きいために、幅50μおよび70μの細線に著しいゆがみが発生した。また、印刷テストにおいて、25万減し付近でレリーフにクランクが発生するトラブルも発生した。

以上のように、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの平均重合度を下げて現像性を改良する方法は、画像再現性、印刷時耐久性の面で実施例1のαー(Nージメチルアミノ)ー・ーカプロラクタム添加系に比べて劣ることが明らかとなつた。

実施例2

実施例1において、α-(N-ジメチルアミノ) - ι ーカプロラクタムの添加量を10重量部から 4重量部に波量し、その他は全く同一で感光性樹 脂版材を試作した。

この版材を実施例1と同一条件で鑑光、現像した。現像時間は4分間であり、実施例1よりも1分間延長されたが、比較例1の無添加に比較すると2分間短い現像時間であつた。得られたレリーフを調べたところ、グレイスケール部は16ステ

ジプまで残つており、高感度を保持していた。また、 細線部分のゆがみなどの晦像再現性上の問題も発生しないととが確かめられた。印刷テストにおいても、レリーフクラック等の問題は全く発生しなかつた。

厚さ250μのスチール越板上化乾燥後の厚さ(基板を含む)が600μとなるように流延した。 これを60αのオープンに4時間入れて溶媒を除去した。

このようにして得られた版材を、実施例1と同じネガフィルムを使用し、ケミカル灯で4分間ま光した後に、水温350の中性水スプレ式現像機を使用して水圧3kg/cmで現像した。現像時間と4分であつた。得られたレリーフを調べたととありによケール部は16ステップまで烈つており高感度であることが確認され、50μ線翻線テスト中にも、クラック等は全く発生しなかつた。 実施例4

ケン化度75モルダで平均重合度900の部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重貨部をエタノール
/水=50/50(重量比)の混合溶媒140重量
部に800で加温溶解した。次いで、光重合性モ
ノマとして、グリンジルメタクリレートとメタク
リル酸の付加反応で得られた下記の化合物を120

奥施例3

ケン化度88モル3,平均重合度の1500の 部分ケン化ポリ酢酸ビニル100重量部を、エタ ノール/水 = 30/10 (重量比)の混合裕剤 250 重量部に80cで溶解した。次いで、クリシジル メタクリレートを2重量部旅加して、800で1 時間反応させた。電位差滴定法による分析結果か ら、 鄧分ケン化ポリ酢 酸ビニルの末端のカルポキ ンル基が消失し、グリンジルメタクリレートとエ ボキシ恭と反応してポリマ末端に不飽和結合が導 入されたことがわかつた。その後,光重合性モノ マとして、2ーヒドロキシエチルメタクリレート を60重量部とジエチレングリコールジメタクリ レート5 重量部を添加し、αー(Nージエチルブ ミノ)ーを一カプロラクタム20直最高。光増感 剤としてベンソインエチルエーテル3重温部,耐 熱安定剤としてtープチルカテコール O. 1 重量部 を加えて十分に攪拌混合した。

このようにして得られた感光性樹脂務液を, あらかじめ, エポキン系接着剤を強布・キュアした

頂量部添加して十分に攪拌混合した。

さらに、αー(Nージプロビルナミノ)ー 6 ーカプロラクタム 2 0 裏量部、光増感剤としてジメチルベンジルケタール 4 重量部、耐熱安定剤ハイドロキノンモノメテルエーテル 0.1 重量部を添加し十分に提供混合した。

このようにして得られた感光性樹脂溶液を、あらかしめエポキン系接着剤を塗布・キュアした厚さ 3 0 0 μ アルミニウム基板上に、乾燥後の厚さが 7 0 0 μ (基板含む) となるように流延し、60 cのオープンに 2 時間入れて溶媒を除去した。

得られた版材を, 更施例1と同じネガフイルムを使用し, 高圧水銀灯で1分間解光した後に. 水温300のフラン式現像級で現像した。現像時間1分間でレリーフ像が得られた。

得られたレリーフを調べたところ,グレイスケ

特別昭59-149354(8)

ール部は16ステップまで残つており高感度であった。また、レリーフはシャープであり、35網点、50μ幅細額、200μ直径独立点等の後細な部分まで問題なく得現していることを確認した。印刷テストにおいても、レリーフクラック発生などの問題は全く発生しなかつた。

特許出願人 東レ株式会社

3/3/2DIALOG(R) File 352: DERWENT WPI (c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004106948

WPI Acc No: 84-252489/198441 XRAM Acc No: C84-106440 XRPX Acc No: N84-188616

Photosensitive resin compsn. for mfg. printing plates - comprises (partially) saponified polyvinyl acetate, photopolymerisable monomer and alpha (N-dialkylamino) -epsilon caprolactam

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC JP 59149354 A 19840827 JP 8323479 A 19830215

Week -198441 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8323479 A 19830215 Language, Pages: JP 59149354 (8) ?LOGOFF

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Patent Number.

Title:

Publication date:

JP59149354

Inventor(s):

84-08-27 FUJIKAWA JIYUNICHI; others: 01

Applicant(s):

TORAY KK

Application Number:

Priority Number(s):

JP830023479 830215

IPC Classification:

G03C1/71; C08F2/48

Requested Patent:

P59149354

Equivalents:

Abstract.

PURPOSE:To improve image reproducibility and durability by compounding a saponified polyvinyl acetate, a photopolymerizable monomer having an ethylenic unsatd. bond in a molecule, and a specific caprolactam. CONSTITUTION: This compsn. is formed of (A) 100pts.wt. fully hydrolyzed or partialy saponified polyvinyl acetate having 50-100mol% degree of saponification, (B) 20-200pts.wt. a photopolymerizable monomer having an ethylenic unsatd. bond in a molecule, and (C) 1-50pts.wt. alpha-N-dialkylamino-epsilon-caprolactam expressed by the formula (in which R1, R2 are an alkyl group of C1-15 such as methyl, ethyl or the like, R1 and R2 may be the same or different). Water solubility decreases considerably if the degree of saponification of the saponified polyvinyl acetate used as the component (A) is <50mol%. Substantial image reproducibility is unobtainable if the amt. of the component (B) to be used is <20pts.wt. and the relief is brittle if said amt. exceeds conversely 200pts.wt. The above-mentioned photosensitive compsn. has a high degree of image reproducibility and durability.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER: ____

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.